

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-223077

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-39124

## JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 63[1988]-223077

Int. Cl. <sup>4</sup> :	C 09 D 11/02 11/16
Sequence Nos. for Office Use:	8721-4J A-8721-4J
Application No.:	Sho 62[1987]-56722
Application Date:	March 13, 1987
Publication Date:	September 16, 1988
No. of Inventions:	1 (Total of 4 pages)
Examination request:	Not requested

## WATER-BASED INK COMPOSITION

Inventor:	Takashi Oyama c/o Mitsubishi Pencil Co., Ltd. Yokohama Office 2-5-12 Irie, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken
Applicant:	Mitsubishi Pencil Co., Ltd. 5-23-37 Higashi Oi, Shinagawa-ku, Tokyo

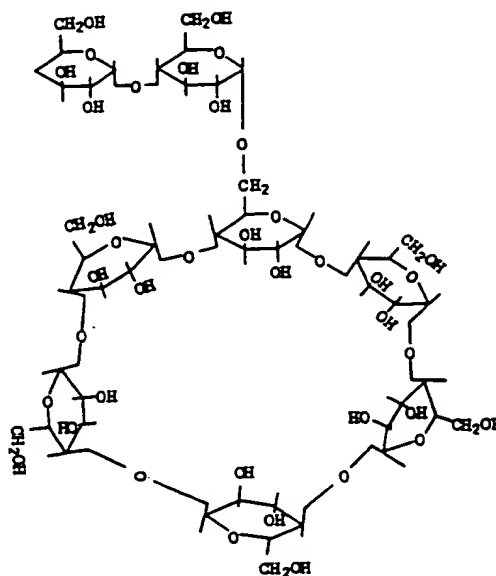
Agent:

Akira Agata,  
Patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A water-based ink composition characterized by the fact that 0.5-30 wt% of maltosylcyclodextrin expressed by the formula



was included based on the total weight of the ink composition to an ink composition composed by including a water-soluble dye and an aqueous medium as the basic components.

### Detailed explanation of the invention

#### Industrial application field

Said invention relates to a new water-based ink composition. More specifically, it relates to a water-based ink composition composed by including a maltosylcyclodextrin with a superior dehydration-proofing property suitable for writing devices, mechanical recording, stamping, printing, etc.

#### Prior art

Conventionally, water-based ink was normally used in capillary-type writing devices such as water-based ball pens, writing devices which used resin fiber bundled cores, pen tip writing devices which used monofilament, felt, fiber, etc.

However, said water-based ink has disadvantages, such as evaporation of the ink and clogging of the flow path, difficulty in getting [the pen] to begin writing, the depicted line becoming blurred, or the writing becoming impossible when, for example, a writing device is left with the cap off. Therefore, a water-based ink which does not clog the ink flow part at the pen tip, always flows out smoothly, and can write smoothly even if the cap is removed from the main body of the writing device and exposed to the air for a long period of time or during the storage was needed.

Therefore, in order to respond to this need, various investigations were carried out and water-based inks that improve the dehydration-proofing property by including a moisture-

absorbent inorganic compound such as calcium chloride, lithium chloride, etc., or a water-soluble organic solvent such as a glycol solvent, glycol ether ester solvent, etc., have become commercially available. However, although the dehydration-proofing property has been improved to some extent in these water-based inks, it was not always satisfactory; thus, the development of a water-based ink that has superior dehydration proofing property without forfeiting other ink characteristics was desired.

On the other hand, cyclodextrins have become readily obtainable in recent years by enzyme methods and have special properties, so application research on cyclodextrins is being carried out in earnest. Cyclodextrins are known to have the property of mainly taking in oily substances into the cavity and forming an inclusion compound. Attempts were made to use cyclodextrins to improve the dehydration-proofing property of the water-based ink by utilizing said property, but problems were encountered that render their use difficult. Namely, the relatively inexpensive  $\alpha$  and  $\beta$ -cyclodextrins out of the currently available cyclodextrins have the problem of the solubility in water being unfavorable: the solubilities in 100 mL of water at a temperature of 25°C are 14.5 g and 1.85 g, respectively. On the other hand,  $\gamma$ -cyclodextrin in which the solubility in water is most superior among the commercially available products, with a solubility at 23.2 g, is very expensive, so there was a problem of the cost of the water-based ink increasing when this is used; thus it was not practical.

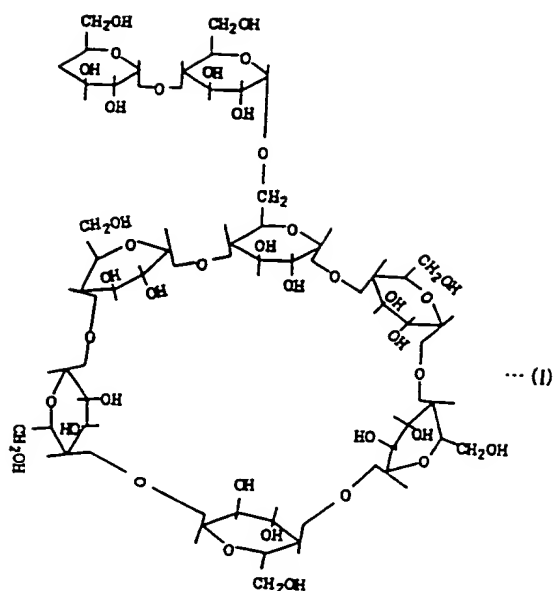
Problems to be solved by the invention

Based on said situation, said invention aims to provide a water-based ink composition which improves the dehydration-proofing property without forfeiting the other ink characteristics and without being associated with a great increase in the cost.

Means to solve the problems

As a result of having carried out research earnestly regarding a water-based ink composition with superior dehydration-proofing properties, said inventor found that maltosylcyclodextrin with a specific structure has the property of taking oily substances into the cavity, has superior solubility with respect to water, is relatively inexpensive, and that said objective is achieved by including it in the water-based ink composition at a prescribed proportion. Thus, the present invention was realized based on said finding.

Namely, said invention provides a water-based ink composition, characterized by the fact that 0.5-30 wt% of maltosylcyclodextrin expressed by the formula



was included based on the total weight of the ink composition to an ink composition composed by including an aqueous medium and a water-soluble dye as the basic components.

Below, the present invention will be explained in detail.

As the aqueous medium used in the composition of the present invention, a mixture of water and a water-soluble organic solvent can be cited as being favorable. As the water-soluble organic solvent, an optional compound out of those used conventionally in water-based inks, for example, polyhydric alcohols such as ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, glycerine, etc., glycol ethers such as ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, etc., and glycol ether esters such as ethylene glycol monoethyl ether acetate can be used. These water-soluble organic solvents can be used independently or

by combining two or more types, and as the favorable quantity, it is selected from a range of 5-50 wt% based on the total weight of the composition.

The water-soluble dye included in the composition of the present invention, can be any such dye normally used in water-based inks and can be selected optionally from acidic dyes, direct dyes, basic dyes, etc. These water-soluble dyes can be used individually or as combinations of two or more kinds.

In the composition of the present invention, it is necessary to include a maltosylcyclodextrin expressed with formula (I). Said maltosylcyclodextrin has a structure in which 1 maltose molecule is linked to 1  $\alpha$ -cyclodextrin molecule composed by 6 glucose molecules coupled in the form of a ring by means of  $\alpha$ -1,4-glucoside linkages, and in addition to having a superior solubility in water of 150 g/100 mL at a temperature of 20°C, it can be procured relatively inexpensively.

Said maltosylcyclodextrin needs to be blended in a proportion of 0.5-30 wt% based on the total weight of the composition. If this quantity is less than 0.5 wt%, the effect of improving the dehydration-proofing property is not manifested sufficiently, and when it exceeds 30 wt%, the depicted line bleeds during the writing, and, in addition to a worsening of the dehydration-proofing property, unfavorable situations are created such as the viscosity of the ink increasing, control of the ink during rapid writing becoming unfavorable, the depicted line becoming blurred, etc., thus, it cannot be provided for practical use.

In the composition of the present invention, it is possible to add additives conventionally used in water-based ink compositions as necessary, such as corrosion-proofing agents,



rustproofing agents, mildew-proofing agents, pH modifiers, surface-active agents, water-soluble resins, etc.

#### Effects of the invention

The water-based ink composition of the present invention noticeably improved the dehydration-proofing property by including a maltosylcyclodextrin; thus, even if the cap is removed from the writing device main body and the pen tip is exposed to air for a long period of time or during storage the flow path of the ink at the pen tip is not clogged, the ink always flows out smoothly, and writing can be done smoothly.

The composition of the present invention is also effective for printing and stamping in addition to writing devices and mechanical recording.

#### Application examples

The present invention will be explained in greater detail with application examples, but the present invention is not limited to these examples.

##### Application Example 1

A black water-based ink composition with the following composition was prepared by mixing each of said components at room temperature for 2 h.

Water-based ink composition

Ethylene glycol	10.0 wt%
Glycerine	10.0 "
Phenol	0.1 "
Maltosylcyclodextrin	10.0 "
Sucoarol [transliteration] #900	0.5 "
(Surface-active agent)	
Water black #100-1	10.0 "
(Dye, product of Orient Chemical Industries. Ltd.)	
Water	59.4 "
	<hr/>
	100.0 "

When this composition was filled in a writing device with a ball pen structure, and stored for 30 days at room temperature with the cap removed and the dehydration-proofing property was checked, there was no drying (dehydration) of the pen tip, and, because there was no evaporation of the ink and dehydration of the pen tip, blotting did not form even during writing, and one could write cleanly from the start.

Comparative Example 1

A black water-based ink composition was prepared in the same manner as Application Example 1, except that maltosylcyclodextrin was not added and the water content of Application Example 1 was changed to 69.4 wt%.

When this composition was filled in a writing device and a room temperature storage test was carried out in the same manner

as in Application Example 1, the pen tip dried up on the tenth day, and writing was not possible.

#### Application Example 2

A red water-based ink composition with the composition indicated below was prepared by mixing the components at room temperature for 2 h.

#### Water-based ink composition

Diethylene glycol	10.0	wt%
Propylene glycol	20.0	"
Phenol	0.2	"
Maltosylcyclodextrin	20.0	"
Emulgen #147	0.2	"
(Surface-active agent)		
Red food color No. 103	5.9	"
(Dye, product of Daiwa Kasei K.K.)		
Water	44.6	"
	100.0	"

When this composition was filled in a writing device and tested after storage at room temperature in the same manner as in Application Example 1, the same result as in Application Example 1 was obtained, and said composition had superior dehydration-proofing property.

Comparative Example 2

A red water-based ink composition was prepared in the same manner as in Application Example 2, except that maltosylcyclodextrin was not used and the water content used in Application Example 2 was changed to 64.6 wt%.

When this composition was filled in a writing device and a room temperature storage test was carried out in the same manner as in Application Example 1, the pen tip dried up on the tenth day, and writing was not possible.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-223077

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 11/02

11/16

識別記号

1 0 1

P T G

P U C

庁内整理番号

8721-4J

A-8721-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水性インキ組成物

⑮ 特 願 昭62-56722

⑯ 出 願 昭62(1987)3月13日

⑰ 発 明 者 大 山

節

神奈川県横浜市神奈川区入江2丁目5番12号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内

⑱ 出 願 人 三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

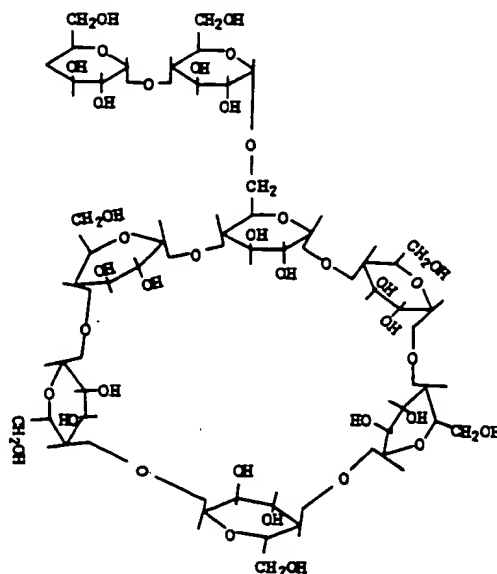
⑲ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

## 明 細 書

1. 発明の名称 水性インキ組成物

2. 特許請求の範囲

1 基本成分として水性媒体及び水溶性染料を含有して成るインキ組成物に、さらに全インキ組成物の重量に基づき、式



で示されるマルトシルサイクロデキストリン

0.5～30重量多を含有させたことを特徴とする水性インキ組成物。

3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は新規な水性インキ組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、筆記具用、機械記録用、スタンプ用、印刷用などとして好適な優れた耐乾燥性を有する、マルトシルサイクロデキストリンを含有して成る水性インキ組成物に関するものである。

## 従来の技術

従来、繊維、フェルト、モノフィラメントなどを使用したペン先付筆記具、あるいは樹脂繊維束芯を使用した筆記具や水性ボールペンなどの毛細管型筆記具等においては、通常水性インキが用いられている。

しかしながら、この水性インキは、例えば筆記具のキャップを付けないで放置しておくと、イン

キが蒸発してその流路が詰まり、初筆性が悪くなつたり、描線がかすれたり、あるいは筆記不能に陥つたりするなどの欠点を有している。そのため保存中や、キヤンツを筆記具本体からはずし、ペン先を大気中に長時間露出させていても、ペン先のインキ流路を詰まらせることなく、常にインキが円滑に流出して、スムーズに筆記しうるような水性インキが要望されていた。

そこで、このような要望にこたえるべく、種々の検討がなされ、例えばグリコール系溶剤やグリコールエーテルエステル系溶剤などの水溶性有機溶剤、あるいは塩化リチウムや塩化カルシウムなどの吸湿性無機化合物などを含有させることにより、耐乾燥性を向上させた水性インキが実用化されている。しかしながら、これらの水性インキは、ある程度耐乾燥性が向上しているものの、必ずしも十分に満足しうるものではないため、他のインキ特性を損なわずに、優れた耐乾燥性を有する水性インキの開発が望まれていた。

他方、サイクロデキストリンは、近年酵素法に

より容易に得られるようになり、また特殊な性質を有することから、その応用研究が積極的になされている。該サイクロデキストリンは、その空洞内に主として油性物質をとり込み、包接化合物を形成するという性質を有することが知られている。このような性質を利用して、水性インキの耐乾燥性を向上させるために、サイクロデキストリンの使用を試みたが、次の問題点が生じ、その使用が困難であつた。すなわち、現在、市販されているサイクロデキストリンの中で、比較的安価な $\alpha$ 及び $\beta$ -サイクロデキストリンは、温度25℃における水100mlに対する溶解度が、それぞれ14.5g及び1.85gであるように、水に対する溶解性が悪いという問題があり、一方該溶解度が23.2gで水に対する溶解性が市販品の中で最も優れている $\gamma$ -サイクロデキストリンは、極めて高価であるため、これを使用しようとする、水性インキのコスト高を免れず、実用的でないという問題があつた。

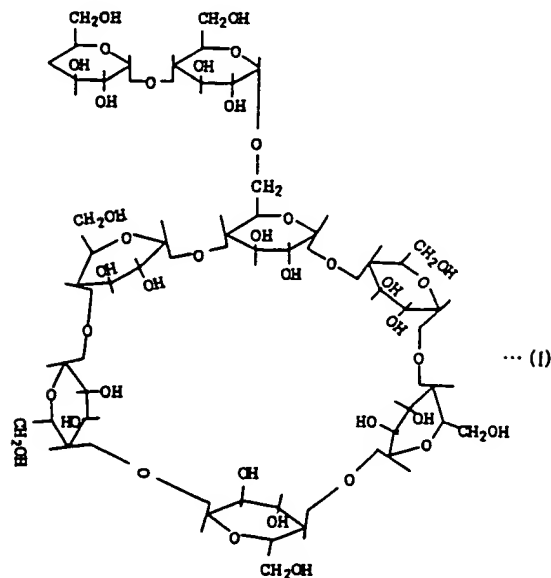
発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような事情のもとで、他のインキ特性をそこなわずに、しかも大きなコスト上昇を伴うことなく、耐乾燥性を向上させた水性インキ組成物を提供することを目的としてなされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、耐乾燥性に優れた水性インキ組成物について鋭意研究を重ねた結果、ある特定の構造を有するマルトシルサイクロデキストリンは、油性物質をその空洞内にとり込む性質を有し、かつ水に対する溶解性が極めて優れる上に、比較的安価であつて、このものを所定の割合で水性インキ組成物に含有させることにより、前記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、基本成分として水性媒体及び水溶性染料を含有して成るインキ組成物に、さらに全インキ組成物の重量に基づき、式



で示されるマルトシルサイクロデキストリン0.5～30重量%を含有させたことを特徴とする水性インキ組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物において用いられる水性媒体としては、水と水溶性有機溶剤との混合物が好ましく挙げられる。水溶性有機溶剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類など、従来の水性インキに慣用されているものの中から任意のものをを用いることができる。これらの水溶性有機溶剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その好ましい含有量は、全組成物の重量に基づき、5～50重量%の範囲で選ばれる。

本発明組成物に含有される水溶性染料としては、通常の水性インキに用いられているものでよく、酸性染料、直接性染料、塩性染料などの中から任意に選ぶことができる。これらの水溶性染料は1

種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明組成物においては、前記式(I)で示されるマルトシルサイクロデキストリンを含有させることが必要である。このマルトシルサイクロデキストリンは、6個のグルコース分子が $\alpha$ -1,4-グルコシド結合で環状に結合して成る $\alpha$ -サイクロデキストリン1分子に、マルトース1分子が結合した構造を有しており、温度20℃における水100mlに対する溶解度が150gであるように、水に対する溶解性が極めて優れている上に、比較的安価に入手が可能である。

該マルトシルサイクロデキストリンは、全組成物の重量に基づき、0.5～30重量%の割合で配合することが必要である。この量が0.5重量%未満では耐乾燥性向上の効果が十分に発揮されず、また30重量%を超えると筆記時に描線が滲んだり、その乾燥性が悪くなつたりする上に、インキの粘度が上昇して、高速筆記において追従性が悪化し、描線にかすれが生じるなど、好ましくない

事態を招来し、実用に供しえなくなる。

本発明組成物には、所望に応じ、通常的水性インキ組成物に用いられている添加剤、例えば防腐剤、防かび剤、防錆剤、pH調整剤、界面活性剤、水溶性樹脂などを添加することができる。

#### 発明の効果

本発明の水性インキ組成物は、マルトシルサイクロデキストリンを含有させることにより、耐乾燥性を著しく向上させたものであり、保存中や、キャップを筆記具本体からはずし、ペン先を大気中に長時間露出していても、ペン先のインキの流過路を詰まらせることがなく、常にインキが円滑に流出して、スムーズに筆記することができる。

本発明組成物は、筆記具用や機械記録用の外、スタンプ用や印刷用などにも有用である。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細するが、本発明は、これらの例によつてなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

各成分を2時間室温でかきまぜて、次に示す組成の黒色水性インキ組成物を調製した。

#### 水性インキ組成物

エチレングリコール	10.0 重量%
グリセリン	10.0 "
フェノール	0.1 "
マルトシルサイクロデキストリン	10.0 "
スコアローン <sup>®</sup> 900 (界面活性剤)	0.5 "
ウォーターブラック <sup>®</sup> 100-1 [染料、オリエント化学御製]	10.0 "
水	59.4 "
	100.0 "

この組成物をボールペン構造の筆記具に充填し、キャップをはずして室温で30日間放置し、耐乾燥性を調べたところ、ペン先のドライアップ(乾燥)は全くみられず、インキの蒸発及びペン先の乾燥がないために、筆記してもかすれを生じることなく、初筆からきれいに筆記できた。

#### 比較例1

実施例1において、マルトシルサイクロデキストリンを添加せず、水含量を69.4重量%に変えた以外は、実施例1と同様にして黒色水性インキ組成物を調製した。

この組成物を、実施例1と同様に筆記具に充てんし、室温放置テストしたところ、10日目でペン先がドライアップし、筆記できなかつた。

#### 実施例2

各成分を2時間室温でかき混ぜて、次に示す組成の赤色水性インキ組成物を調製した。

#### 水性インキ組成物

ジエチレングリコール	10.0 重量%
プロピレングリコール	20.0 "
フェノール	0.2 "
マルトシルサイクロデキストリン	20.0 "
エマルゲン 2147 (界面活性剤)	0.2 "
食用赤103号 〔染料、ダイワ化成製〕	5.0 "
水	44.6 "
	100.0 "

この組成物を、実施例1と同様に筆記具に充填し、室温放置してテストしたところ、実施例1と同様な結果が得られ、該組成物は耐乾燥性に優れたものであつた。

#### 比較例2

実施例2において、マルトシルサイクロデキストリンを用いず、水含量を64.6重量%とした以外は、実施例2と同様にして赤色水性インキ組成物を調製した。

この組成物を、実施例1と同様に筆記具に充填し、室温放置テストしたところ、10日目でペン先がドライアップし、筆記できなかつた。

特許出願人 三菱鉛筆株式会社

代理人 阿形 明



J6 3223-077

REF 1-3

88-303739/43

E13 G02

MISP 13.03.87

J6 3223-077-A

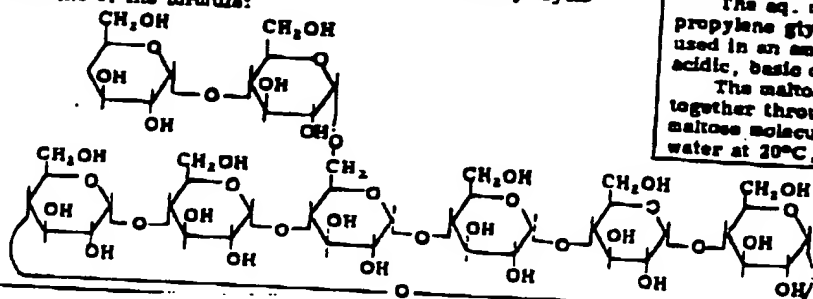
E(7-A2H) G(2-AMA)

MITSUBISHI PENCIL

13.03.87-JP-080722 (16.09.88) CORP-11/02

Aq. ink compen. with improved drying properties - contain aq. medium, water soluble dyestuff and maltosyl cyclodextrin  
C88-134611

An aq. ink compen. comprising an aq. medium and a water-soluble dyestuff contains 0.5-30 wt. % of a maltosyl cyclodextrine of the formula:

**USE/ADVANTAGES**

Useful as inks for writing devices or machines, stamps, printing, etc. This compen. is effective in writing smoothly without choking of a used pen tip even if the tip is exposed to air for a relatively long time.

**PREFERRED MATERIALS**

The aq. medium is mixts. of water with ethylene glycol, propylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, etc. and used in an amt. of 5-50 wt. %. The water soluble dyestuff is acidic, basic or direct.

The maltosyl cyclodextrine has 6 glucose molecules linked together through  $\alpha$ -1,4-glycoside linkage and linked to a maltose molecule and has a solubility of 150 g. in 100 ml. water at 20°C, and is inexpensive.

**PREFERRED INK COMPOSITION**

The compen. comprises (wt. %) ethylene glycol (10.0), glycerol (10.0), phenol (0.1), maltosyl cyclodextrine (10.0), surfactant (0.5), black dyestuff (10.0) and water (59.4). (appW1328KPDweNn/n)

© 1988 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.